

## AUSLEGESCHRIFT 1 098 642

B 49382 IVb/22a

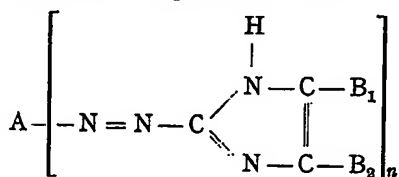
ANMELDETAG: 25. JUNI 1958

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 2. FEBRUAR 1961

1

Es wurde gefunden, daß man wertvolle kationische Farbstoffe erhält, wenn man sulfonsäuregruppenfreie Azoverbindungen der allgemeinen Formel



worin  $n$  eine der Zahlen 1 oder 2, A im Falle von  $n = 1$  den einwertigen und im Falle von  $n = 2$  den zweiwertigen Rest eines aromatischen diazotierbaren Amins bzw. tetrazotierbaren Diamins und  $B_1$  und  $B_2$  Wasserstoffatome, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- und/oder Arylreste bedeuten oder Glieder eines gemeinsamen, nichtaromatischen Ringes sein können, mit alkylierenden Mitteln zu — im Imidazolrest N,N'-dialkylierten — Farbstoffen umsetzt.

Die Ausgangsverbindungen des Verfahrens lassen sich, soweit es sich um Monoazoverbindungen handelt, durch Diazotieren aromatischer Amine und Kuppeln mit Imidazol oder dessen in 3- und/oder 4-Stellung entsprechend der allgemeinen Formel substituierten Derivaten herstellen. Geeignete Disazoverbindungen können durch Tetrazotieren aromatischer Diamine, die sich z. B. von Diphenyl, Stilben, Diphenyläther, Diphenylsulfid oder Diphenylamin ableiten, und Kuppeln mit 2 Mol der genannten Azokomponenten hergestellt werden.

Die zur Herstellung der Ausgangsverbindungen der obigen allgemeinen Formel verwendeten Diazokomponenten und die Substituenten  $B_1$  und  $B_2$  der allgemeinen Formel können beispielsweise Halogenatome, Alkyl-, Aralkyl-, Hydroxyl-, Alkoxy-, Nitro-, Cyan-, primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-, Acylamino-, Alkylsulfon-, Arylsulfon-, Carbonsäure-, Carbonsäureester- oder — gegebenenfalls substituierte — Carbonsäureamid-, Sulfonsäureamid- oder Arylazogruppen tragen. Im letzteren Falle können als Diazokomponenten zur Herstellung der Ausgangsverbindungen Aminoazoverbindungen dienen, die einen iso- oder heterocyclischen Ring oder ein Enol als Azokomponente enthalten; man kann die auf diese Weise erhältlichen Disazofarbstoffe auch durch Diazotieren von primäre Aminogruppen enthaltenden Monoazoverbindungen der obigen Formel und Kuppeln mit den genannten iso- oder heterocyclischen oder enolischen Azokomponenten herstellen.

Als Alkylierungsmittel sind bei dieser Erfindung beispielsweise die Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylhalogenide, wie Methylchlorid, Äthylbromid, Benzylchlorid, Phenacylchlorid, ferner Dialkylsulfate oder Alkylester aromatischer Sulfonsäuren, wie Dimethylsulfat, Toluolsulfonsäuremethylester, Toluolsulfonsäure-(2-chlor)-äthylester, brauchbar. Die Alkylierung wird in

## Verfahren zur Herstellung von kationischen Farbstoffen

Anmelder:

Badische Anilin- & Soda-Fabrik  
Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/Rhein

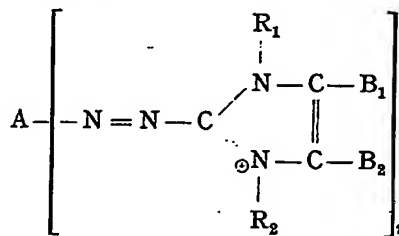
Dr. Hans Baumann und Dr. Johannes Dehnert,  
Ludwigshafen/Rhein,  
sind als Erfinder genannt worden

2

wäßriger Lösung oder Suspension oder in organischen Lösungsmitteln bei normaler oder erhöhter Temperatur vorgenommen. Vorteilhaft arbeitet man in Gegenwart säurebindender Mittel, wie Alkalihydroxyden, Erdalkalioxyden oder -carbonaten. Gleichzeitig mit der Alkylierung des Imidazolringes lassen sich auch in der Ausgangsverbindung vorhandene, substituierbare Wasserstoffatome enthaltende Gruppen, wie Hydroxyl-, Carbonsäure- oder Aminogruppen, chemisch verändern, z. B. veräthern, verestern oder alkylieren.

Schließlich können auch im entstandenen Quartärsalz enthaltene Nitrogruppen reduziert oder Acylamino- bzw. Estergruppen hydrolysiert werden.

Man erhält quartäre Farbsalze, deren Kationen der allgemeinen Formel



entsprechen, worin  $n$ , A,  $B_1$  und  $B_2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und  $R_1$  und  $R_2$  Alkyl-, Aralkyl- oder Cycloalkylreste darstellen. Sie haben den Charakter basischer Farbstoffe, sind je nach der Art des zugehörigen Anions mehr oder weniger gut wasserlöslich und können durch Umsetzen mit geeigneten Säuren oder sauren Farbstoffen in Lack- oder Pigmentfarbstoffe umgewandelt werden. Bei ausreichender Löslichkeit lassen sie sich zum Färben von Textilien, wie gebeizter Baumwolle, von Leder oder von Gebilden, wie Fasern, Flocken, Fäden, Folien oder Gespinsten aus synthetischen Materialien, wie Celluloseestern- oder -äthern, Polyamiden, Polyurethanen oder Polyestern, verwenden; besonders färben sie derartige Gebilde aus Polyacrylnitril oder Acrylnitril

enthaltenden Mischpolymerisaten in reinen und sehr echten Tönen.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile.

### Beispiel 1

Man diazotiert 13,6 Teile 1-Amino-4-dimethylaminobenzol auf bekannte Weise und vereinigt die erhaltene Diazoniumlösung unter Kühlung von außen mit einer Lösung von 11 Teilen 4,5-Diphenylimidazol in 200 Teilen Pyridin und 100 Teilen 10%iger wäßriger Natriumhydroxydlösung. Der dabei entstehende Azofarbstoff wird durch allmählichen Zusatz von 1500 Teilen Wasser vollständig ausgefällt, filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Das erhaltene dunkelbraune Pulver löst man in 300 Teilen Dimethylformamid bei 100 bis 110°C und gibt bei derselben Temperatur 26 Teile Dimethylsulfat zu. Nach vollständiger Umsetzung wird das Reaktionsgemisch in 3000 Teile Wasser eingetragen, worauf man das quartäre Farbstoffsalz durch Zusatz von 1000 Teilen gesättigter Natriumchloridlösung ausfällt. Man erhält es bei der üblichen Aufarbeitung als dunkelbraunrotes Pulver, das sich in Wasser leicht mit intensiv rotvioletter Farbe löst und Gebilde aus Polyacrylnitril aus schwach bis stark saurem Bad und Fasern aus Acetylcellulose aus neutralem oder essigsaurem Bad in sehr echten rotvioletten Tönen färbt.

Auf gleiche Weise können die folgenden Azofarbstoffe in die entsprechenden quartären Farbstoffe umgewandelt werden, die auf acrylnitrilhaltigen Fasern Färbungen der angeführten Töne ergeben:

Ausgangsfarbstoff	Farbton
1-Amino-4-dimethylaminobenzol → 4-Phenylimidazol	Bordo
1-Amino-4-dimethylaminobenzol → Imidazol	Blaustichigrot
1-Amino-4-dimethylaminobenzol → 4-Phenyl-5-(4'-dimethylamino)- phenylimidazol	Rotviolett
1-Amino-2-äthoxy-4-diäthylamino- benzol → 4-Phenyl-5-(4'-di- methylamino)-phenylimidazol	Rotviolett
1-Amino-2-äthoxy-4-diäthylamino- benzol → 4,5-Diphenylimidazol	Rotviolett
1-Amino-2-äthoxy-4-diäthylamino- benzol → 4-Phenylimidazol	Bordo
1-Amino-2-äthoxy-4-diäthylamino- benzol → Imidazol	Bordo
1-Amino-4-[N-äthyl-N-(2-hydroxy)- äthyl]-aminobenzol → Imidazol	Bordo
1-Amino-4-[N-äthyl-N-(2-hydroxy)- äthyl]-aminobenzol → 4,5-Di- phenylimidazol	Rotviolett
1-Amino-2,4-dimethoxybenzol → 4,5-Diphenylimidazol	Orange
1-Amino-4-äthoxybenzol → 4,5-Di- phenylimidazol	Gelb
1-Amino-4-acetylaminobenzol → 4,5-Diphenylimidazol	Gelborange (nach Hydrolyse der Acetylamino- gruppe: Rot)
1-Amino-2-dimethylamino-5-nitro- benzol → 4,5-Diphenylimidazol	Braunrot

### Beispiel 2

Zu der aus 15 Teilen 1-Amino-4-acetylaminobenzol auf übliche Weise erhaltenen Diazoniumlösung läßt man eine Lösung von 7 Teilen Imidazol in 100 Teilen 10%iger Natriumhydroxydlösung langsam einfließen. Der dabei abgeschiedene gelbe Farbstoff wird abgesaugt und in 500 Teilen 3,5%iger Natronlauge unter Rückfluß erhitzt, bis die Abspaltung der Acetylgruppen vollständig eingetreten ist. Nun läßt man bei 0 bis 5°C unter kräftigem Rühren 26 Teile Dimethylsulfat einfließen. Nach Beendigung der Methylierung säuert man mit Salzsäure an, fällt den Farbstoff durch Zusatz von 1000 Teilen gesättigter Natriumchloridlösung und 50 Teilen 50%iger Zinkchloridlösung in Form seines hellroten Zinkchlorid-Doppelsalzes aus und arbeitet es wie üblich auf. Es löst sich mit scharlachroter Farbe in Wasser und färbt Gebilde aus Polyacrylnitril aus schwach bis stark saurem Bad in echten scharlachroten Tönen.

Zu Farbstoffen ähnlicher Eigenschaften gelangt man, wenn man an Stelle des 1-Amino-4-acetylaminobenzols dessen 2,6- oder 3,5-Dichlor- oder 2,5-Dimethoxyderivat verwendet. Auch die entsprechenden Nitroderivate des Aminobenzols lassen sich als Diazokomponenten gebrauchen, worauf gewünschtenfalls in den daraus erhaltenen Azofarbstoffen oder deren Quartärsalzen die Nitrogruppen zu Aminogruppen reduziert werden können. Verwendet man an Stelle der obengenannten Azokomponente 4-Methyl-, 4-Phenyl-, 4,5-Dimethyl- oder 4,5-Diphenylimidazol, so verschiebt sich der Farbton der so gewonnenen Quartärsalze gegenüber dem des Imidazolfarbstoffs nach der roten Seite des Spektrums.

### Beispiel 3

Zur Diazoniumlösung aus 18,8 Teilen 1-Amino-2,4-dimethoxy-5-chlorbenzol gibt man eine Lösung von 7 Teilen Imidazol in 100 Teilen Wasser zu und läßt dann 80 Teile 10%iger Natronlauge bis zur Beendigung der Kupplung eintropfen. Der dabei ausgeschiedene gelbe Azofarbstoff wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und in Form der dann vorliegenden Paste mit 4 Teilen Magnesiumoxyd und 26 Teilen Dimethylsulfat bei 0 bis 5°C versetzt. Nach Beendigung der Methylierung fällt man den quartären Farbstoff aus der gelben Lösung durch Zusatz von 1000 Teilen Wasser, 1000 Teilen gesättigter Natriumchloridlösung und 50 Teilen 50%iger Zinkchloridlösung als Zinkchlorid-Doppelsalz aus, saugt ihn ab und trocknet ihn. Man erhält ihn als gelbbraunes Pulver, das sich leicht mit gelber Farbe in Wasser löst und Gebilde aus Polyacrylnitril aus schwach bis stark saurem Bad in echten gelben Tönen färbt.

Auf gleiche Weise lassen sich aus folgenden Azofarbstoffen deren Quartärsalze gewinnen, die auf acrylnitrilhaltigen Fasern Färbungen der genannten Töne ergeben:

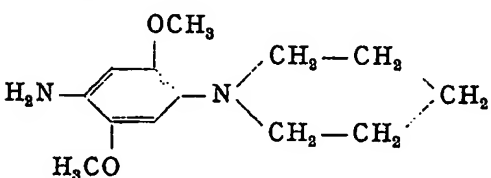
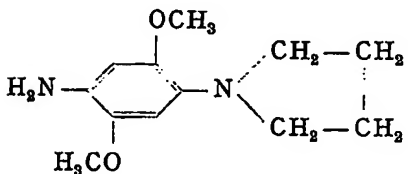
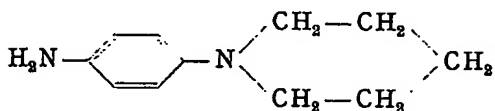
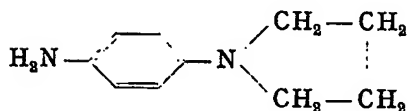
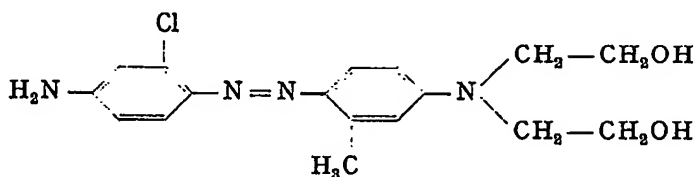
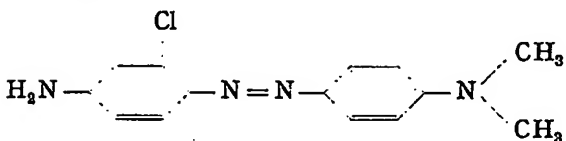
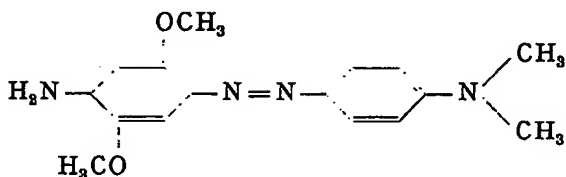
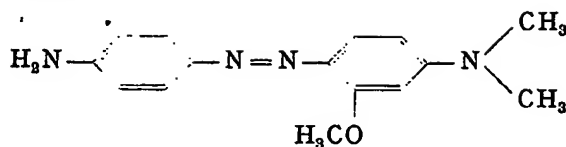
Ausgangsfarbstoff	Farbton
1-Amino-2-methoxybenzol → Imidazol	Grünstichiggelb
1-Amino-4-methoxybenzol → Imidazol	Gelb
1-Amino-2,4-dimethoxybenzol → Imidazol	Gelb
1-Amino-2,4-dimethoxybenzol → 4,5-Diphenylimidazol	Orange
1-Amino-2-methoxybenzol-5-sulfon- säuredimethylamid → Imidazol	Gelb
1-Amino-2-(N-methyl-N-phenyl)- amino-5-nitrobenzol → Imidazol	Braunstichigrot
1-Amino-4-acetylaminobenzol → Imidazol	Gelb

#### Beispiel 4

Die aus 24 Teilen 4-Amino-4'-dimethylaminoazobenzol auf bekannte Weise erhaltene Diazoniumlösung gibt man allmählich zu einer Mischung von 7 Teilen Imidazol, 100 Teilen Wasser, 60 Teilen 50%iger Natronlauge und 200 Teilen Eis. Der dabei ausgeschiedene violette Farbstoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Dann gibt man ihn zu einer Mischung von 3 Teilen Magnesiumoxyd und 500 Teilen Chloroform, setzt 25 Teile Dimethylsulfat zu und erwärmt das Gemisch bis zur vollständigen Methylierung auf 40 bis 50°C. Der so erhaltene, in Chloroform praktisch unlösliche Farbstoff wird abgesaugt und getrocknet. Man erhält ihn als blauschwarzes Pulver, das sich in Wasser mit intensiv blauer Farbe löst und Gebilde aus Polyacrylnitril in echten dunkelblauen Tönen färbt.

Farbstoffe von ähnlichen Eigenschaften erhält man, wenn man folgende Verbindungen als Diazokomponenten

verwendet:

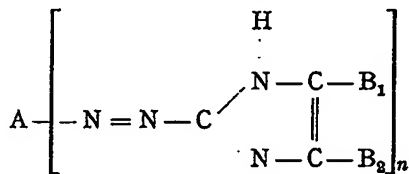


salz durch Zusatz von 1000 Teilen gesättigter Natriumchloridlösung und 15 Teilen 50%iger Zinkchloridlösung als Zinkchlorid-Doppelsalz aus. Der getrocknete Farbstoff ergibt in Wasser eine orange Lösung und färbt Polyacrylnitrilfasern aus schwach bis stark saurem Bad in echten orangefarbenen Tönungen.

Verwendet man bei obiger Arbeitsweise als Tetrazokomponenten 4,4'-Diaminodiphenylsulfid oder 4,4'-Diaminodiphenyl, so erhält man auf Acrylnitrilfasern gelbe Färbungen von ähnlichen Eigenschaften.

#### PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man sulfonsäuregruppenfreie Azoverbindungen der allgemeinen Formel



worin  $n$  eine der Zahlen 1 oder 2, A im Falle von  $n = 1$  den einwertigen und im Falle von  $n = 2$  den zweiwertigen Rest eines aromatischen diazotierbaren Amins bzw. tetrazotierbaren Diamins und  $\text{B}_1$  und  $\text{B}_2$  Wasserstoffatome, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- und/oder Arylreste bedeuten oder Glieder eines gemeinsamen, nichtaromatischen Ringes sein können, mit alkylierenden Mitteln zu — im Imidazolrest N,N'-di-alkylierten — Farbstoffen umsetzt.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Französische Patentschrift Nr. 1 145 751.

#### Beispiel 5

Die auf bekannte Weise aus 24,4 Teilen 3,3'-Dimethoxy-4,4'-diaminodiphenyl erhaltene Tetrazoniumlösung läßt man allmählich in eine Mischung von 14 Teilen Imidazol, 500 Teilen Wasser, 60 Teilen 50%iger Natronlauge und 200 Teilen Eis einfließen, saugt den abgeschiedenen Farbstoff ab und wäscht ihn mit Wasser. Dann rührt man ihn mit 500 Teilen Wasser an, gibt 8 Teile Magnesiumoxyd und hierauf allmählich 52 Teile Dimethylsulfat bei 0 bis 5°C hinzu und fällt das Quartär-

Bei der Bekanntmachung der Anmeldung ist eine Färbetafel mit Erläuterung ausgelegt worden.